

(54) ONE-COMPONENT EPOXY RESIN COMPOSITION

(11) 5-9267 (A) (43) 19.1.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-161717 (22) 2.7.1991
 (71) YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE (72) NORIAKI SHIN
 (51) Int. Cl.⁵ C08G59/40, C08K5/54, C08L63/00, C09J163/00

PURPOSE: To provide the title compsn. which is curable both at room temp. and elevated temp. and suitable for an adhesive and a sealant.

CONSTITUTION: The title compsn. comprises 100 pts.wt. epoxy resin, 1-30 pts.wt. ketimine which is a curative for a moisture-curing epoxy resin, 1-40 pts.wt. latent curative which acts as a curative for an epoxy resin at 70°C or higher, 5-1,000 pts.wt. silane compd., and a catalyst for the silane compd. in an amt. of 0.1-10 pts.wt. based on 100 pts.wt. the silane compd.

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR SEALING OPTICAL SEMICONDUCTOR

(11) 5-9268 (A) (43) 19.1.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-188178 (22) 2.7.1991
 (71) TOSHIBA CHEM CORP (72) YOSHIE FUJITA(1)
 (51) Int. Cl.⁵ C08G59/40, C08G59/42, C08G59/68, H01L23/29, H01L23/31

PURPOSE: To obtain the title composition excellent in adhesiveness, transparency, and crack resistance by incorporating a mixture of an acid salt of 1, 8-diazabicyclo[5,4,0]undecene-7 with an organoaluminum compound at a specified ratio as a cure accelerator.

CONSTITUTION: The title composition consists essentially of an epoxy resin (A), a phthalic anhydride (B), an acid salt (C) of 1, 8-diazabicyclo[5,4,0]undecene-7 and an organoaluminum compound (D), wherein the total amount of components C and D is 0.3-6 pts.wt. based on 100 pts.wt. component B and the weight ratio of component C to component D is (1:1) to (1:5).

(54) EPOXY RESIN COMPOSITION FOR ELECTRICAL LAMINATE

(11) 5-9269 (A) (43) 19.1.1993 (19) JP
 (21) Appl. No. 3-188361 (22) 3.7.1991
 (71) DAU KEMIKARU NIHON K.K. (72) MASAHIKO KONO(2)
 (51) Int. Cl.⁵ C08G59/62, C08L63/00, H05K1/03

PURPOSE: To provide the title composition which hardly causes the liberation of bromine in a cured material and gives a final cured material very excellent in heat resistance.

CONSTITUTION: The title composition comprises 5-94wt.% epoxy resin (a) having on average more than 1 and at most 2 epoxy groups in the molecule; 1-90wt.% polyfunctional epoxy resin (b) having on average more than 2 epoxy groups in the molecule; 5-70wt.% oligomer (c) having terminal phenolic hydroxyl groups, obtained by the reaction of a halogenated phenolic compound with a diglycidyl ether of a halogenated phenolic compound; and 0.001-1wt.% of at least one catalyst (d) for the reaction of components (a), (b), and (c).

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-9267

(43)公開日 平成5年(1993)1月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 59/40	N H X	8416-4 J		
C 0 8 K 5/54				
C 0 8 L 63/00	N L C	8416-4 J		
C 0 9 J 163/00	J F N	8416-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-161717

(22)出願日 平成3年(1991)7月2日

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 新 憲 明

神奈川県平塚市徳延490-48

(74)代理人 弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

(54)【発明の名称】 一液型エポキシ樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 室温硬化、加熱硬化のいずれでも硬化し得る、接着剤、シール剤として好適な一液型エポキシ樹脂組成物の開発。

【構成】 エポキシ樹脂 (a)、湿気硬化性エポキシ樹脂用硬化剤であるケチミン (b)、70℃以上に加熱されることによってエポキシ樹脂用硬化剤として働く潜在性硬化剤 (c)、シラン化合物 (d) およびシラン化合物用触媒 (e) を含有し、各成分の含有量は、前記エポキシ樹脂 (a) 100重量部に対し、前記ケチミン

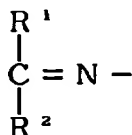
(b) 1~30重量部、前記潜在性硬化剤 (c) 1~40重量部、前記シラン化合物 (d) 5~1000重量部であり、前記触媒 (e) は、前記シラン化合物 (d) 100重量部に対して0.1~10重量部である一液型エポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂（a）、式Iで示される官能基を有するケチミン（b）、70℃以上に加熱されることによってエポキシ樹脂用硬化剤として働く潜在性硬化剤（c）、シラン化合物（d）およびシラン化合物用触媒（e）を含有することを特徴とする一液型エポキシ樹脂組成物。

【化1】

式 I



（式I中、R¹ およびR² は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基およびフェニル基から選択される。）

【請求項2】 前記エポキシ樹脂（a）100重量部に對し、前記ケチミン（b）1～30重量部、前記潜在性硬化剤（c）1～40重量部、前記シラン化合物（d）5～1000重量部を含有し、前記触媒（e）は、前記シラン化合物（d）100重量部に対して0.1～10重量部を含有する請求項1に記載の一液型エポキシ樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、室温硬化、加熱硬化のいずれでも硬化し得る、接着剤、シール剤として好適な一液型エポキシ樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】室温硬化性の一液型エポキシ樹脂組成物は、使用時に主剤および硬化剤の計量、混合が不要なために作業性に優れ、かつ、硬化の際に加熱をする必要がないため、硬化の際の環境や被着材の材質の制約から加熱を行なうことの出来ない場合に使用可能であるため、建築、土木、自動車、電気等の様々な分野で、接着剤あるいはシール剤として利用されている。このように、室温硬化性の一液型エポキシ樹脂組成物は有用であるが、その硬化は空気中の水分によるため、硬化速度は非常に小である。そして、上記建築、土木、自動車、電気等の分野においても、接着剤やシール剤の使用時に加熱が可能な場合もあり、また、短時間での硬化が求められる場合もあるので、そのような要求に応える、用途に応じて室温硬化、加熱硬化のいずれの硬化条件も選択可能であり、作業性に優れる、一液型エポキシ樹脂組成物が要求されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の社会的要求に鑑みてなされたものであり、室温硬化、加熱硬化のいずれの硬化条件によっても硬化させることのでき

る一液型エポキシ樹脂組成物の提供を目的とする。

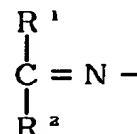
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、エポキシ樹脂（a）、式Iで示される官能基を有するケチミン（b）、70℃以上に加熱されることによってエポキシ樹脂用硬化剤として働く潜在性硬化剤（c）、シラン化合物（d）およびシラン化合物用触媒（e）を含有することを特徴とする一液型エポキシ樹脂組成物を提供するものである。

10 【0005】

【化2】

式 I



（式I中、R¹ およびR² は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基およびフェニル基から選択される。）

20

【0006】以下に、本発明を詳細に説明する。

【0007】本発明に用いるエポキシ樹脂（a）は、常温における性状が液状であるエポキシ樹脂であれば、いずれでもよい。

【0008】エポキシ樹脂（a）としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールA D等とエピクロールヒドリンを反応させて得られるビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等や、これらに水添したエポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ樹脂、メタキシレンジアミンやヒダントインなどをエポキシ化した含窒素エポキシ樹脂、ポリブタジエンあるいはNBRを含有するゴム変性エポキシ樹脂等があげられるが、これらに限定されるものではない。

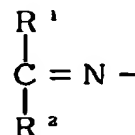
【0009】また、エポキシ樹脂（a）は、一種類のみでも、二種類以上を併用してもよい。

【0010】エポキシ樹脂（a）の室温硬化性の硬化剤としては、その分子中に下記式Iで示される官能基を有するケチミン（b）を用いる。

【0011】

【化3】

式 I



50 （式I中、R¹ およびR² は、それぞれ独立に、水素原

子、炭素数1～6のアルキル基およびフェニル基から選択される。)

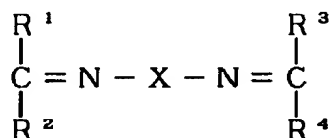
【0012】ケチミン(b)は、水分のない状態では安定に存在するが、水分によって第一級アミンになり、エポキシ樹脂(a)の室温硬化性の硬化剤として機能する。即ち、ケチミン(b)も、後記する成分(c)同様、潜在性硬化剤の一種であるが、その硬化機構が湿気硬化であるという点で、後記する成分(c)には含まれない。そして、本発明の一液型エポキシ樹脂組成物は、このケチミン(b)を含有するために、室温硬化が可能なのである。

【0013】このようなケチミン(b)としては、下記式I aあるいはI bで示される化合物が例示される。

【0014】

【化4】

式I a

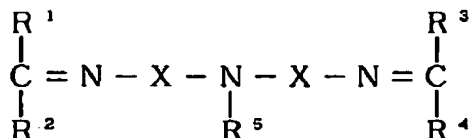


(式I a中、R¹、R²、R³およびR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基およびフェニル基から選択され、Xは、炭素数2～6のアルキレン基または炭素数6～12の非隣位アリーレン基を示す。)

【0015】

【化5】

式I b



(式I b中、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基およびフェニル基から選択され、Xは、それぞれ独立に、炭素数2～6のアルキレン基および炭素数6～12の非隣位アリーレン基から選択される。)

【0016】このようなケチミン(b)に相当する化合物について、さらに具体的に挙げると、1, 2-エチレンビス(イソペンチリデンイミン)、1, 2-ヘキシレンビス(イソペンチリデンイミン)、1, 2-プロピレンビス(イソペンチリデンイミン)、p, p'-ビフェニレンビス(イソペンチリデンイミン)、1, 2-エチレンビス(イソプロピリデンイミン)、1, 3-プロピレンビス(イソプロピリデンイミン)、p-フェニレンビス(イソペンチリデンイミン)、(ジエチレントリア

ミンメチルイソブチルケトン重縮合物) フェニルグリシジルエーテル付加物等が例示される。

【0017】ケチミン(b)は、一種類でも、二種類以上を併用してもよい。

【0018】ケチミン(b)の使用量は、一液型エポキシ樹脂組成物が貯蔵される期間にもよるが、一般には、エポキシ樹脂(a)100重量部に対して1～30重量部、好ましくは3～15重量部とする。1重量部未満では、硬化速度が遅くなるので好ましくなく、一方、30重量部を超えると、貯蔵時にエポキシ樹脂(a)が硬化しやすくなり、貯蔵安定性が低下するので好ましくない。

【0019】エポキシ樹脂(a)の加熱硬化性の硬化剤としては、70℃以上に加熱されることによってエポキシ樹脂用硬化剤として働く潜在性硬化剤(c)を用いる。

【0020】このような潜在性硬化剤(c)としては、2-ヘプタデシルイミダゾール、2, 4-ジアミノ-6-[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン、2-フェニル-4, 5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウム・クロライド、1, 3-ジベンジル-2-メチルイミダゾリウム・クロライド等のイミダゾール類、BF₃、PF₅、A₃F₆等のルイス酸と、エチルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、n-ヘキシルアミン、ベンジルアミン、ピペリジン、ラウリルアミン等のアミン類との錯体、ジシアンジアミド、および、o-トリルビグアニド、α-ベンジルビグアニド等のジシアンジアミドの誘導体、コハク酸ヒドラジド、アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド等の有機酸ヒドラジド類、ジアミノマレオニトリルおよびその誘導体、メラミンおよびその誘導体、アミンイミド、ポリアミンの塩、エポキシ樹脂のアミンアダクト等が例示される。

【0021】潜在性硬化剤(c)は、アニオン重合型のものとカチオン重合型のものとは併用できないが、アニオン重合型同士、カチオン重合型同士であれば、二種類以上を併用してもよい。

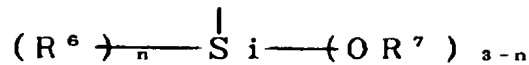
【0022】潜在性硬化剤(c)の使用量は、その種類と一液型エポキシ樹脂組成物が貯蔵される期間にもよるが、一般には、エポキシ樹脂(a)100重量部に対して1～40重量部、好ましくは5～30重量部とする。1重量部未満では、加熱時に十分硬化せず、一方、40重量部を超えると、貯蔵安定性が低下したり、硬化物の性能が劣化するので好ましくない。

【0023】本発明に用いるシラン化合物(d)は、その分子中に加水分解性ケイ素基を有する化合物である。

【0024】すなわち、下記式IIで示される加水分解性ケイ素基を末端に有するシリコーン樹脂、下記式IIIで

示されるいわゆるシラン系カップリング剤や、該カップリング剤とポリマーとの反応生成物等をいう。

式II



(式II中、 R^6 は炭素数1~12の1価の炭化水素基、 R^7 は炭素数1~6の1価の炭化水素基、 n は0~2の整数である)

【0026】

式III $R^8 Si(OR^9)_3$ 、

(式III 中、 R^8 はアルキル基あるいはアルコキシアルキル基、 R^9 は末端にアミノ基、メルカプト基、ビニル基、エポキシ基等を有する有機官能基である)

【0027】具体的には、前記式IIで示される加水分解性ケイ素基を末端に有するシリコン樹脂としては、末端にメチルジメトキシシリル基を有するシリコン樹脂等が例示され、市販のもの、例えば、ポリ(メチルジメトキシシリルエチルエーテル)(MSP21S、鐘淵化学工業社製)が使用できる。

【0028】また、前記式IIIで示されるシラン系カップリング剤、あるいは、該カップリング剤とポリマーとの反応生成物としては、アミノアルキルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシラン、エポキシアルキルトリアルコキシシラン、メルカプトアルキルトリアルコキシシランまたはこれらの共重合体であるアルコキシシラン誘導体等が挙げられ、より具体的には、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシランとビニルトリメトキシシランとの反応生成物、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランとポリサルファイドとの反応生成物等が例示される。

【0029】シラン化合物(d)は、一種類でも、二種類以上を併用してもよい。

【0030】これらのシラン化合物(d)は、脱水剤として働く。そして、その使用量は、エポキシ樹脂(a)100重量部に対して、好ましくは5~1000重量部、さらに好ましくは10~500重量部である。5重量部未満であると、一液型エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性およびその硬化物の接着性が悪くなるので好ましくなく、一方、1000重量部を超えると、硬化物の接着性が悪くなるので好ましくない。

【0031】本発明に用いるシラン化合物用触媒(e)とは、上記のシラン化合物(d)を硬化させる触媒である。即ち、シラン化合物(d)の硬化は、シラン化合物用触媒(e)の存在で、空気中の水分により行われる。

【0032】より具体的には、ジブチル錫オキサイド等のスズ化合物、オクチル酸鉛等の如きカルボン酸の金属塩、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエートの如きアミン塩等が例示され、一種類でも二種類以上を併用してもよい。

* 【0025】

* 【化6】

※【0033】シラン化合物用触媒(e)の使用量は、一般的には、シラン化合物(d)100重量部に対して0.1~10重量部である。

10 【0034】本発明の一液型エポキシ樹脂組成物には、必須成分として、エポキシ樹脂(a)、ケチミン(b)、潜在性硬化剤(c)、シラン化合物(d)およびシラン化合物用触媒(e)が含有されるが、通常は、この他に、充填剤も含有する。

【0035】充填剤は、一液型エポキシ樹脂組成物の粘度調整剤として働くものであり、具体的には、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、タルク、クレー等が例示される。

20 【0036】本発明の一液型エポキシ樹脂組成物の粘度は、用途によって多種多様である。従って、所望の粘度となるように、充填剤の種類とその使用量を選択する。

【0037】本発明の一液型エポキシ樹脂組成物には、さらに、必要に応じ、ヒンダードアミン系、ヒンダードフェノール系等の老化防止剤、カーボンブラック等の顔料、その他、紫外線吸収剤、可塑剤等の添加剤を含有させてもよい。また、オルソギ酸エチル等の脱水剤を含有させてもよい。

30 【0038】本発明の一液型エポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂(a)、ケチミン(b)、潜在性硬化剤(c)、シラン化合物(d)およびシラン化合物用触媒(e)と、充填剤等の添加剤を、常法により混合することで製造され、密封容器に保存される。そして、用途に応じ、室温または70~200℃程度に加熱されて硬化させられる。

【0039】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0040】(実施例)

(i) 一液型エポキシ樹脂組成物の製造

40 表Aに示す割合で、配合成分を減圧撹拌し、各種の一液型エポキシ樹脂組成物を製造した。

【0041】(ii) 評価

(i) で製造した一液型エポキシ樹脂組成物各々について、下記の評価を行ない、結果を表Aに示した。

【0042】(1) 室温硬化性

一液型エポキシ樹脂組成物を、5mm厚になるように、アルミ板上に塗工した。それを、20℃の恒温槽に1日放置し、硬化させ、ノギスにより、硬化膜厚を測定した。

※50 【0043】(2) 加熱硬化性

一液型エポキシ樹脂組成物を、5mm厚になるように、アルミ板上に塗工した。それを、150℃の恒温槽に1時間放置し、硬化させ、硬化するか否かを観察した。

【0044】(3) 貯蔵安定性

一液型エポキシ樹脂組成物を、密封容器に入れ、40℃で貯蔵し、10日後に開封し、性状を以下の基準で評価した。

○：粘度の変化率が、初期粘度の50%以内

△：粘度の変化率が、初期粘度の50%～200%

×：粘度の変化率が、初期粘度の200%以上

【0045】(4) 接着性

JIS K 6850に準拠し、形状25×100×2

mmの鉄板、形状25×100×5mmのスレート板、*

* 形状25×100×2mmの硬質塩化ビニル樹脂板のうちのいずれかを試験片として用い、2枚の試験片（同じ材質のもの）の接着面に一液型エポキシ樹脂組成物を塗付し、12.5mm×25mmの面積になるようにクリップにて固定した。室温硬化の場合は、20℃、60%RHに14日間放置して硬化養生させ、試験体を得た。加熱硬化の場合は、150℃に60分間放置して硬化させ、試験体を得た。試験体を引張試験機にて引張り、接着性を下記の基準で評価した。

10 ○：一液型エポキシ樹脂組成物の硬化物の凝集破壊

×：界面剥離

【0046】

【表1】

表A(その1)

			ケミチンの変量			シラン化合物の変量				
			比較例1	実施例1	実施例2	比較例2	比較例3	実施例3	実施例1	実施例4
配合組成 (重量部)	ELA128		100	100	100	100	100	100	100	100
	H-3		—	10	40	10	10	10	10	10
	2-ヘプタデシルイミダゾール ジシアンジアミド		10 —	10 —	10 —	10 —	10 —	10 —	10 —	10 —
	A187 MSP21S		2 100	2 100	2 100	— —	— —	2 100	2 100	2 2000
	スズ化合物 (No. 918)		3	3	3	0.5	3	1	3	5
	炭酸カルシウム		50	50	50	50	50	50	50	50
評価結果	室温硬化性 (硬化膜厚 (mm))		0.5	0.5	0.5	0.2	0.1	0.2	0.5	0.2
	加熱硬化性		硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化	硬化
	貯蔵安定性		○	○	×	×	×	○	○	○
	接着性	鉄板	○	○	○	○	○	○	○	○
		室温硬化	×	○	○	○	○	○	○	×
		硬質塩化ビニル樹脂板	○	○	○	×	×	○	○	○
		加熱硬化	○	○	○	○	○	○	○	○
		スレート板	○	○	○	○	○	○	○	×

【0047】

【表2】

表A (その2)

			潜在性硬化剤の変口					
			比較例4	比較例5	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
配合組成 (重量部)	ELA128		100	100	100	100	100	100
	H-3		10	10	10	10	10	10
	2-ヘプタデシルイミダゾール ジシアンジアミド		— —	— —	10 —	10 —	— 10	60 —
	A187 MSP21S		20 —	20 —	20 —	20 —	20 —	20 —
	スズ化合物 (No. 918)		1	3	1	3	3	1
	炭酸カルシウム		50	50	50	50	50	50
評価結果	室温硬化性 (硬化膜厚 (mm))		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	加熱硬化性		硬化せず	硬化せず	硬化	硬化	硬化	硬化
	貯蔵安定性		○	○	○	○	○	×
	接着性	室温硬化	鉄板	○	○	○	○	○
			スレート板	○	○	○	○	○
			硬質塩化ビニル樹脂板	○	○	○	○	○
		加熱硬化	鉄板	—	—	○	○	○
			スレート板	—	—	○	○	○

【0048】 (表A中の成分の説明)

ELA128 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂、住友化学工業製

H-3 : ケチミン、油化シェルエポキシ社製

A187 : γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、日本ユニカー社製

MSP21S : ポリ (メチルジメトキシシリルエチルエーテル)、鐘淵化学工業社製

スズ化合物 (No. 918) : ジブチル錫オキサイドのフタル酸ジオクチル溶液、三共有機合成社製

【0049】表Aから明らかなように、実施例は、室温硬化、加熱硬化のいずれもが可能であり、かつ、貯蔵安定性および硬化物の接着性にも優れる。一方、ケミチン (b) を欠くと、室温硬化性が悪くなり、室温硬化させた場合の硬化物の接着性が悪くなり、シラン化合物

* (d) を欠くと、貯蔵安定性および硬化物のプラスチックへの接着性が悪くなり、また、潜在性硬化剤 (c) を欠くと、加熱硬化しない。

【0050】

【発明の効果】本発明により、室温硬化、加熱硬化のいずれの硬化条件によっても硬化させることができ、接着剤およびシール剤として有用な、一液型エポキシ樹脂組成物が提供される。本発明の該樹脂組成物は、一液タイプの為、使用時に計量、混合などの作業の煩しさがなく、かつ、プライマーなしで、ガラス、プラスチック、金属などの無機、有機物に良好に接着するので、作業性に優れる。また、硬化条件は、室温硬化と加熱硬化のいずれもが可能であるので、被着材等の条件にあわせて硬化条件を選択できる。

*